

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-25436

(43) 公開日 平成9年(1997)1月28日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/08	P Q G		C 0 9 D 5/08	P Q G
	P Q E			P Q E
	P Q H			P Q H
5/00	P P T		5/00	P P T
5/02	P P U		5/02	P P U
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-173239

(22) 出願日 平成7年(1995)7月10日

(71) 出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72) 発明者 菅田 智之

東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本  
ペイント株式会社東京事業所内

(72) 発明者 柴田 康弘

東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本  
ペイント株式会社東京事業所内

(72) 発明者 當仲 敦彦

東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本  
ペイント株式会社東京事業所内

(74) 代理人 弁理士 吉田 研二 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属表面処理組成物及び金属表面処理方法

(57) 【要約】

【課題】 耐食性や塗膜密着性を改善し、更に摩擦抵抗性を付与する金属表面処理組成物及び処理方法を提供する。

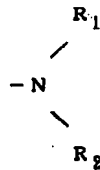
【解決手段】 水溶性、水分散性又はエマルション性のいずれかであって、少なくとも窒素原子を1原子以上含有する有機高分子化合物又はその塩と、重金属又はその塩と、を含有する金属表面処理組成物である。有機高分子化合物は、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリブタジエン系樹脂、ポリアミド系樹脂の少なくとも1種の樹脂骨格を有する化合物である。また、重金属は、ジルコニウム、モリブデン、タングステン、ニオブ、ニッケル、コバルト、マンガン、タンタルの少なくとも1種である。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性、水分散性又はエマルジョン性のいずれかであって、少なくとも窒素原子を1原子以上含有する有機高分子化合物又はその塩と、重金属又はその塩と、を含有することを特徴とする金属表面処理組成物。

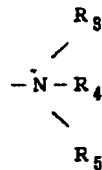
【請求項2】 請求項1に記載の金属表面処理組成物において、前記有機高分子化合物は、エポキシ系樹脂、アクリル系\*



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ ：水素、水酸基、炭素数1～10の置換してもよい直鎖又は分岐状のアルキル基又は炭素数1～10の置換してもよい直鎖又は分岐状のアルカノール基)

【化2】

20



(式中、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ ：水素、水酸基、炭素数1～10の置換してもよい直鎖又は分岐状のアルキル基又は炭素数1～10の置換してもよい直鎖又は分岐状のアルカノール基)

【請求項4】 請求項1に記載の金属表面処理組成物において、前記有機高分子化合物は、分子量500当り、フェニル基を1～5個と、水酸基を1～5個と、窒素原子を1～10個と、を含有することを特徴とする金属表面処理組成物。

【請求項5】 請求項1に記載の金属表面処理組成物において、前記重金属は、ジルコニウム、モリブデン、タングステン、ニオブ、ニッケル、コバルト、マンガン、タンタルの少なくとも1種であることを特徴とする金属表面処理組成物。

【請求項6】 水溶性、水分散性又はエマルジョン性のいずれかであって、少なくとも窒素原子を1原子以上含有する有機高分子化合物又はその塩と、重金属又はその塩と、を含有する金属表面処理組成物を金属表面に接触させ、引き続き水洗、乾燥させることを特徴とする金属表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

2

\*樹脂、ウレタン系樹脂、ポリブタジエン系樹脂、ポリアミド系樹脂の少なくとも1種の樹脂骨格を有する化合物であることを特徴とする金属表面処理組成物。

【請求項3】 請求項1に記載の金属表面処理組成物において、前記有機高分子化合物内の窒素原子の少なくとも1つは、化1又は化2に示す構造を有することを特徴とする金属表面処理組成物。

【化1】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は金属表面処理組成物、特に耐食性、塗膜密着性や摩擦抵抗性を改良した金属表面処理組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】食缶、自動車のボディー、鋼板のコイルコーティング等の金属材料の表面処理として、従来はリン酸塩処理、クロメート処理やノンクロメート処理等が行われていた。例えば、鉄、亜鉛、アルミニウム等の金属表面に塗料、接着剤等の有機皮膜を塗布する場合、前処理としてリン酸塩処理によって金属表面にリン酸塩皮膜を形成させる。次いで、塗料等の有機皮膜がその上面に形成されることによって耐食性、塗膜密着性が向上する。しかし、従来のリン酸塩処理方法等における金属表面処理剤は、耐食性、塗膜密着性や摩擦抵抗性（「すべり性」ともいう）が必ずしも近年の要求に対して十分ではなかった。

【0003】そこで、通常更に耐食性の向上を図るために、リン酸塩処理の後、プライマー塗料を塗布してから

塗料を塗装する方法が行われていた。しかし、プライマーを塗装すると、耐食性及び塗膜密着性は向上するものの、塗装工程が増加して作業が煩雑になると共に、塗装コストが高くなるという課題を有していた。

【0004】そこで、高度な耐食性及び塗膜密着性を付与しつつ、プライマー塗装を省略することを目的とする金属表面処理剤として、例えば特開平5-117869号公報の「複合皮膜形成用金属表面処理剤」が提案されている。上記公報の金属表面処理剤は、陽イオン性窒素原子を1個以上含み、分子量が1000~100000である陽イオン性有機高分子化合物又はその塩を含有するリン酸塩表面処理液からなることが開示されている。

【0005】また、特開昭51-73938号公報の「アルミニウム及びその合金の表面処理法」には、特に、表面処理を行う金属をアルミニウム等に限定して、耐食性及び塗膜密着性を付与することを目的とする金属表面処理法が提案されている。この金属表面処理法は、酢酸ビニル・塩化ビニリデン、アクリル酸等の水溶性樹脂又はエマルジョン樹脂を含む有機高分子皮膜形成物質と、水溶性チタン化合物とを主成分とする処理液を用いることが記載されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記金属表面処理剤や処理液は、従来の金属表面処理剤等に比べれば耐食性及び塗膜密着性が向上するものの、近年の要求水準には、未だ到達していない。

【0007】特に、アルミニウム又はその合金を用いて食缶を製造する場合には、従来及び上記金属表面処理剤等では、ジャミング防止が図れず、また鋼板のコイルコーティングにおいては、潤滑性に欠けるという問題点があった。

【0008】そこで、本発明のうち請求項1~5に記載の発明は、耐食性や塗膜密着性を改善し、更に摩擦抵抗性を付与する金属表面処理組成物を提供することを目的としたものである。

【0009】請求項6に記載の発明は、耐食性や塗膜密着性を改善し、更に摩擦抵抗性を付与する金属表面処理\*

\*方法を提供することを目的としたものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】前述した目的を達成するために、本発明のうちで請求項1に記載の発明は、水溶性、水分散性又はエマルジョン性のいずれかであって、少なくとも窒素原子を1原子以上含有する有機高分子化合物又はその塩と、重金属又はその塩と、を含有することを特徴とする金属表面処理組成物である。

【0011】上記請求項1に記載の発明の構成によれば、重金属又はその塩からなる無機皮膜によって透水性が抑制されるので、耐食性が向上する。また、有機高分子化合物又はその塩の中の窒素原子は、(重)金属に配位するので、上記無機皮膜は、有機高分子化合物又はその塩に含まれる窒素原子を介して相互に連結される。従って、無機皮膜の凝集破壊が防止され、ほぼ均一な塗装下地用皮膜を金属表面に形成することができる。このため、塗装下地用皮膜と上塗塗膜との塗膜密着性が向上する。本発明における塗装下地用皮膜とは、有機高分子化合物又はその塩によって連結された上記無機皮膜からなる金属表面に形成された皮膜をいう。更に、上記有機皮膜形成樹脂が塗装下地用皮膜表面にほぼ均一に存在するので、摩擦抵抗を下げることができ、すべり性を向上させることができる。

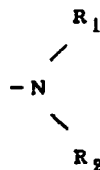
【0012】また、請求項2に記載の発明は、前記有機高分子化合物が、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリブタジエン系樹脂、ポリアミド系樹脂の少なくとも1種の樹脂骨格を有する化合物であることを特徴とする金属表面処理組成物である。

【0013】上記請求項2に記載の発明の構成によれば、上記請求項1に記載の発明の構成による作用に加え、更なる耐食性の向上を図ることができる。

【0014】また、請求項3に記載の発明は、前記有機高分子化合物内の窒素原子の少なくとも1つが、化3又は化4に示す構造を有することを特徴とする金属表面処理組成物。

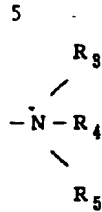
【0015】

【化3】



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ ：水素、水酸基、炭素数1~10の置換してもよい直鎖又は分岐状のアルキル基又は炭素数1~10の置換してもよい直鎖又は分岐状のアルカノール基)

【化4】



(式中、

$R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  : 水素、水酸基、炭素数1~10の置換してもよい直鎖又は分岐状のアルキル基又は炭素数1~10の置換してもよい直鎖又は分岐状のアルカノール基)

上記請求項3に記載の発明の構成によれば、上記請求項1に記載の発明の構成による作用に加え、有機高分子化合物の金属への配位量が増加し、より以上の耐食性、摩擦抵抗性の向上を図ることができる。

【0016】また、請求項4に記載の発明は、前記有機高分子化合物が、分子量500当りに、フェニル基を1~5個と、水酸基を1~5個と、窒素原子を1~10個と、を含有することを特徴とする金属表面処理組成物である。

【0017】上記請求項4に記載の発明の構成によれば、上記請求項1に記載の発明の構成による作用に加え、疎水性による耐食性及び摩擦抵抗性が向上する。

【0018】また、請求項5に記載の発明は、前記重金属が、ジルコニウム、モリブデン、タングステン、ニオブ、ニッケル、コバルト、マンガン、タンタルの少なくとも1種であることを特徴とする金属表面処理組成物である。

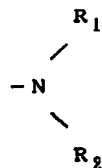
\*【0019】上記請求項5に記載の発明の構成によれば、上記請求項1に記載の発明の構成による作用に加え、更なる耐蝕性の向上が図れる。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明に係る金属表面処理組成物に含有される有機高分子化合物又はその塩は、例えば水溶性、水分散性又はエマルジョン性の高分子化合物又はその塩のいずれかであって、少なくとも窒素原子を1原子以上含有する。好ましくは、有機高分子化合物は、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリブタジエン系樹脂、ポリアミド系樹脂1種又は2種以上の樹脂骨格を有する化合物である。より好ましくは、有機高分子化合物中の窒素原子の少なくとも1つが、化5又は化6に示す構造を有することである。

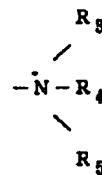
【0021】

【化5】



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$  : 水素、水酸基、炭素数1~10の置換してもよい直鎖又は分岐状のアルキル基又は炭素数1~10の置換してもよい直鎖又は分岐状のアルカノール基)

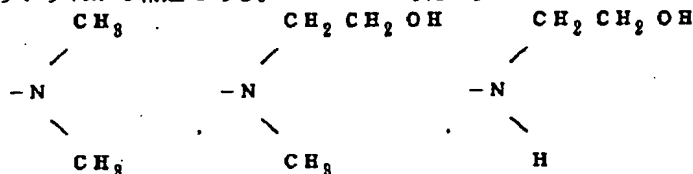
【化6】



(式中、

$R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  : 水素、水酸基、炭素数1~10の置換してもよい直鎖又は分岐状のアルキル基又は炭素数1~10の置換してもよい直鎖又は分岐状のアルカノール基)

更に好ましくは、有機高分子化合物中の窒素原子の少なくとも1つは、化7に示すいずれかの構造である。 \* [0022] \* [化7]



また、有機高分子化合物の塩としては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩や、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属塩や、アンモニウム塩等が挙げられる。

[0023] また、本発明における有機高分子化合物又はその塩の分子量は、500~10000が好ましい。分子量が500未満の場合には、耐食性、摩擦抵抗性（以下「すべり性」という）が劣る。一方、分子量が10000を越えると、水溶性が劣る。

[0024] また、本発明において、金属表面処理組成物に対して有機高分子化合物又はその塩の含有量は、0.01~10g/lが好ましく、より好ましくは0.1~5g/lである。有機高分子化合物又はその塩の含有量が0.01g/l未満の場合には、有機高分子化合物又はその塩のバインダー効果が発揮されず、塗装下地用皮膜の物理的な耐久性が劣る。一方、有機高分子化合物又はその塩の含有量が10g/lを超えると、耐食性が劣化する。

[0025] 本発明における有機高分子化合物は、より好ましくは分子量500当り、フェニル基を1~5個と、水酸基を1~5個と、窒素原子を1~10個と、を含有することである。分子量500当りフェニル基が1個未満の場合には、耐食性及びすべり性が劣化する。一方、分子量500当りフェニル基が5個を超える場合には、水溶性、耐食性及び塗膜密着性が劣化する。また、分子量500当り水酸基が1個未満の場合には、塗膜密着性及び金属表面処理液中への水溶性が劣化する。一方、分子量500当り水酸基が5個を超える場合にも、耐食性及びすべり性が劣る。更に、分子量500当り窒素原子が1個未満の場合には、塗膜密着性及び金属表面処理液中への水溶性が劣化する。一方、分子量500当り窒素原子が10個を超えると、耐食性が劣る。

[0026] 本発明における有機高分子化合物は、例えばアクリル系樹脂骨格を有する場合には、次に示すモノマーの共重合体が好適である。すなわち、(1) 窒素含有アクリルモノマーとしては、炭素数1~5であって、(メタ)アクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチルアミノアルキル(メタ)アクリルアミド、N-ジメチルアミノアルキル(メタ)アクリル、N-メチルアルキル(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアミノアルキル(メタ)アクリルアミド、N-トリメチルアミノアルキル(メタ)

アクリルアミド等が挙げられる。

[0027] また、(2) 水酸基含有アクリルモノマーとしては、炭素数1~5であって、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、アルキルアクリレートが挙げられる。

[0028] なお、上記(1) 窒素含有アクリルモノマーと(2) 水酸基含有アクリルモノマーを併用するのに代えて、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルジメチルアミン等の窒素及び水酸基含有アクリルモノマーを使用してもよい。

[0029] (3) フェニル基含有アクリルモノマーとしては、スチレン、トープチルスチレン、ビニルフェノール、ビニルトルエン、ベンジル(メタ)アクリレート及びそれらのハロゲン化物が挙げられる。

[0030] (4) その他、更に加えてもよいアクリルモノマーとしては、炭素数1~5であって、アクリル酸、メタクリル酸、アルキル(メタ)アクリレート、イソボニルアクリレート等が挙げられる。

[0031] 上記モノマーからなる共重合体の共重合比は、窒素含有アクリルモノマーが5~60重量%、水酸基含有アクリルモノマーが20~80重量%、フェニル基含有アクリルモノマーが5~50重量%、その他のアクリルモノマーが0~30重量%であることが好ましい。より好ましくは、窒素含有アクリルモノマーが10~40重量%、水酸基含有アクリルモノマーが40~70重量%、フェニル基含有アクリルモノマーが10~30重量%である。

[0032] 尚、本実施の態様において、共重合比は、共重合体製造時のモノマー配合比を基にその重量比で生成したものと仮定して記載した。

[0033] 上記共重合体における窒素含有アクリルモノマーの共重合比が5重量%未満の場合には、窒素含有アクリルモノマー共重合部位の窒素原子が金属表面処理液内の重金属イオンに配位しきれないために、重金属又はその塩とからなる無機皮膜同士の連結性が劣化し、更に塗膜密着性も低下する。一方、上記共重合体における窒素含有アクリルモノマーの共重合比が60重量%を超えると、塗装下地用皮膜自体の金属表面への付着性が劣化する。また、上記共重合体における水酸基含有アクリルモノマーの共重合比が20重量%未満の場合には、塗膜密着性が劣化する。一方、上記共重合体における水酸基含有アクリルモノマーの共重合比が80重量%を超え

る場合には、耐食性が劣化する。更に、上記共重合体におけるフェニル基含有アクリルモノマーの共重合比が5重量%未満の場合には、すべり性及び耐沸水黒変性が劣る。一方、上記共重合体におけるフェニル基含有アクリルモノマーの共重合比が50重量%を超える場合には、水溶性、塗膜密着性が劣る。ここで、耐沸水黒変性とは、食缶（アルミ）において、殺菌のために行う水道水等による沸水処理時に、未塗装部の素地が水中の金属と作用して黒色化する現象をいう。

【0034】本発明に係る金属表面処理組成物が含有する重金属は、ジルコニウム（Zr）、モリブデン（Mo）、タングステン（W）、ニオブ（Nb）、ニッケル（Ni）、コバルト（Co）、マンガン（Mn）、タンタル（Ta）の少なくとも1種である。好ましくは、重金属は、ジルコニウム（Zr）、ニオブ（Nb）、マンガン（Mn）、タンタル（Ta）である。上記重金属の供給源は、上記重金属の錯フッ化物が好ましく、その他硝酸塩、リン酸塩も挙げられる。

【0035】本発明に係る金属表面処理組成物に対する重金属錯フッ化物の含有量は、0.01~10g/lが好ましい。重金属錯フッ化物の含有量が0.01g/l未満の場合には、耐食性が劣化する。一方、重金属錯フッ化物の含有量が10g/lを超える場合にも、耐食性が劣化する。

【0036】本発明に係る金属表面処理組成物は、耐食性向上のために更にリン酸又はリン酸塩を含有してもよい。リン酸又はリン酸塩としては、 $H_3PO_4$ 、 $Na_2PO_4$ 、 $Na_2HPO_4$ 、 $NaH_2PO_4$ 、 $(NH_4)_2PO_4$ 等が挙げられる。上記金属表面処理組成物に対してリン酸又はリン酸塩の含有量は、20g/l未満が好ましい。より好ましくは、0.05~0.1g/lである。リン酸又はリン酸塩の含有量が20g/lを以上では、塗膜密着性が劣化する。

【0037】本発明に係る金属表面処理組成物は、必要に応じて、以下のエッチング剤やエッチング助剤を含有してもよい。

【0038】エッチング剤としては、フッ化水素及びその塩が挙げられる。そして、このエッチング剤は、適宜金属表面処理組成物に対して0.005~0.5g/l含有してもよい。エッチング剤の含有量が0.005g/l未満の場合には、エッチング性が不足し、塗装下地用皮膜が十分に金属表面に形成されない。一方、エッチング剤の含有量が0.5g/lを超えると、エッチングが過多になるという問題がある。

【0039】エッチング助剤としては、過酸化水素（ $H_2O_2$ ）及び／又は亜硝酸（ $HNO_2$ ）、及びその塩、 $HB F_4$ が挙げられる。そして、このエッチング助剤の過酸化水素（ $H_2O_2$ ）及び／又は亜硝酸（ $HNO_2$ ）、及びその塩は、適宜金属表面処理組成物に対して0.005~5g/l含有してもよい。上記エッチ

グ助剤の含有量が0.005g/l未満の場合には、耐食性が劣化する。一方、上記エッチング助剤の含有量が5g/lを超えても、耐食性が劣化する。また、 $HB F_4$ は、適宜金属表面処理組成物に対して0.003~0.2g/l含有してもよい。 $HB F_4$ の含有量が0.003g/l未満の場合には、耐食性が劣化する。一方、 $HB F_4$ の含有量が0.2g/lを超えても、耐食性が劣化する。

【0040】上記組成のpHは、約2.0~約5.0の範囲であり、好ましくは2.5~3.0の範囲である。本発明の組成物と金属素材とを接触させる温度は、常温から約90℃の範囲の温度、好ましくは約35~65℃の範囲の温度である。一般には、金属素材と本発明の組成物との接触時間は、高温程短くなる。

【0041】金属素材は、スプレー塗布の場合約5秒~約5分間、好ましくは10秒~約60秒間本発明の組成物と接触させるのが一般的である。浸漬法の場合には、これより長い接触時間を要するのが一般的である。本発明の組成と金属素材とを接触させるには、処理液組成物と金属素材とを接触させる既知の方法を用いて行うことができる。その例を挙げれば、スプレー法、浸漬法、フローコート法、ローラーコート法である。重要な基準は、金属素材と本発明の組成物とを完全に接触させるということである。スプレー法は、本発明の組成物と金属素材とを接触させる好ましい方法である。

【0042】金属素材と本発明の組成物とを接触させた後、皮膜化成処理された金属素材を水洗し、化成皮膜とならなかった本発明の処理液組成物を除去する。本発明によれば、無機-有機化成皮膜を一段処理で得られることができる。一段処理法は、多段処理法に比べて多く利点を有する。

【0043】このようにして、皮膜化成処理された金属素材は、次いで乾燥される。皮膜処理された金属素材は、180℃から240℃の範囲の温度で乾燥することができる。約180℃未満の温度では、皮膜処理されたアルミニウム素材の耐食性及び塗膜密着性が低下する。

【0044】更に、本発明の好ましい他の実施態様を以下に示す。

【0045】1. 重金属は、ジルコニウム、ニオブ、マンガン、タンタルの少なくとも1種であることを特徴とする金属表面処理組成物である。

【0046】2. 有機高分子化合物の中の窒素原子の少なくとも1つが、上記の化5又は化6に示す構造を有することを特徴とする金属表面処理組成物である。

【0047】3. 有機高分子化合物中の窒素原子の少なくとも1つは、上記化7に示すいずれかの構造であることを特徴とする金属表面処理組成物である。

【0048】4. 有機高分子化合物の塩は、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩の少なくと

も1つであることを特徴とする金属表面処理組成物である。

【0049】5. 有機高分子化合物又はその塩の分子量は、500～10000であることを特徴とする金属表面処理組成物である。

【0050】6. 金属表面処理組成物に対する有機高分子化合物又はその塩の含有量は、0.01～10g/lであることを特徴とする金属表面処理組成物である。

【0051】7. 金属表面処理組成物に対する有機高分子化合物又はその塩の含有量は、0.1～5g/lであることを特徴とする金属表面処理組成物である。

【0052】8. 有機高分子化合物が共重合体の場合には、その共重合体のモノマーの共重合比は、窒素含有アクリルモノマーが5～60重量%、水酸基含有アクリルモノマーが20～80重量%、フェニル基含有アクリルモノマーが5～50重量%であることを特徴とする金属表面処理組成物である。

【0053】9. 有機高分子化合物が共重合体の場合には、そのモノマー配合比は、窒素含有アクリルモノマーが10～40重量%、水酸基含有アクリルモノマーが40～70重量%、フェニル基含有アクリルモノマーが10～30重量%であることを特徴とする金属表面処理組成物である。

【0054】10. 金属表面処理組成物に含有される重金属の供給源は、その重金属の錯フッ化物、硝酸塩、リン酸塩であることを特徴とする金属表面処理組成物である。

11. 金属表面処理組成物に対して重金属の錯フッ化物の含有量は、0.01～10g/lであることを特徴とする金属表面処理組成物である。

【0055】12. 更に、リン酸又はリン酸塩を含有することを特徴とする金属表面処理組成物である。

【0056】13. 上記「12.」のリン酸又はリン酸塩は、 $H_3PO_4$ 、 $Na_2PO_4$ 、 $Na_2HPO_4$ 、 $NaH_2PO_4$ 、 $(NH_4)_2PO_4$ 、 $PO_4$ であることを特徴とする金属表面処理組成物である。

【0057】14. 金属表面処理組成物に対してリン酸又はリン酸塩の含有量は、20g/l未満であることを特徴とする金属表面処理組成物である。

【0058】15. 更に、エッチング剤を含有することを特徴とする金属表面処理組成物である。

【0059】16. エッチング剤の含有量は、金属表面処理組成物に対して0.005～0.5g/lであることを特徴とする金属表面処理組成物である。

【0060】17. エッチング剤は、フッ化水素及びその塩であることを特徴とする金属表面処理組成物である。

【0061】18. 更に、エッチング助剤を含有することを特徴とする金属表面処理組成物である。

【0062】19. エッチング助剤は、過酸化水素 ( $H_2O_2$ ) 及び/又は亜硝酸 ( $HNO_2$ )、及びその塩、 $HF$ 、であることを特徴とする金属表面処理組成物である。

、 $O_2$ ) 及び/又は亜硝酸 ( $HNO_2$ )、及びその塩、 $HF$ 、であることを特徴とする金属表面処理組成物である。

【0063】20. 過酸化水素 ( $H_2O_2$ ) 及び/又は亜硝酸 ( $HNO_2$ )、及びその塩の含有量は、金属表面処理組成物に対して0.005～5g/lであることを特徴とする金属表面処理組成物である。

【0064】21.  $HF$  の含有量は、適宜金属表面処理組成物に対して0.003～0.2g/lであることを特徴とする金属表面処理組成物である。

【0065】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

【0066】実施例1～12及び比較例1～4

(1) 被処理物：A1-Mn系 (JIS-A3004) アルミニウム合金板をDI加工等して得られた成型缶。

【0067】(2) 塗装下地用皮膜評価方法：

a) 耐沸水黒変性：本実施例及び比較例の組成物によって表面処理を行った被処理物を沸騰水道水中に30分間浸漬した後の外見評価を次の基準で行った。

【0068】

○：外観の変化なし

△：僅かに黒変

×：黒変

b) 塗装下地用皮膜表面のすべり性：本実施例の方法で化成処理を行った被処理物を「HEIDON-14型」試験機で荷重50g、触針速度300mm/min.で動摩擦係数を求めた。

【0069】

○：0.6未満

△：0.6～0.8

×：0.8を超える場合

c) BASF社製塗料 (EB-70-001N 150mmg/m<sup>2</sup> / EB-69-002N 60mmg/m<sup>2</sup>) を被処理物に塗装する。そしてこの塗装された被処理物を、ウェッジベンディング加工し、折れ曲り部をニチバン製セロテープによりテープ剥離した時の塗膜剥離評価を次の基準で行った。

【0070】

○：テープ剥離幅が15mm未満

△：テープ剥離幅が15～20mm

×：テープ剥離幅が20mmを超える

(3) 金属表面処理条件：

(実施例1) A1-Mn系 (JIS-A3004) 成型缶を酸性脱脂剤 (「サーフクリーナー-NHC250」、日本ペイント (株) 製) 30g/l を用いて脱脂した (78℃、60秒スプレー) 後、水洗して、リン酸ジルコニウム系処理剤 (「アルサーフ 440」、日本ペイント (株) 製) を20g/l に希釈した水溶液に表1に示す水溶性有機高分子A-1を0.2g/l 溶かして処

理液を作成し、その処理液を用いて、50℃で20秒間スプレー処理を行った。処理した後、水道水で水洗し、次いで180℃で30分間加熱乾燥を行った。その評価結果を表3に示す。

【0071】(実施例2～12及び比較例1～4)実施例2～12及び比較例1～4は、水溶性有機高分子(表\*

\*1に示した)と重金属の錯フッ化物とを下記の表2に示す配合量で含有する金属表面処理組成物であって、これらの金属表面処理組成物を上記実施例1に準じて、金属表面処理を行った。その評価結果を表3に示す。

【0072】

【表1】

水 溶 性 有 機 高 分 子 化 合 物			
共 重 合 体 の 種 類		共重合比(重量比)	分子量(Mw)
A-1	HEA <sup>*1</sup> /p-TBS <sup>*2</sup> /DMAEA <sup>*3</sup>	40/30/30	3000
A-2	HEMA <sup>*4</sup> /St <sup>*5</sup> /DMPMA <sup>*6</sup>	60/20/20	2500
A-3	HEA/MMA <sup>*7</sup> /St/DMAEA	50/10/20/20	4000
A-4	HPA <sup>*8</sup> /St/AAm <sup>*9</sup>	50/30/20	2000
A-5	HEA/VP <sup>*10</sup> /DMAEA	60/20/20	3000
A-6	HEA/EHA <sup>*11</sup> /VP/DMPMA	40/20/15/15	1500
B-1	HEA/p-TBS	70/30	4000

(註)\*1: HEA ; ヒドロキシエチルアクリレート

\*2: p-TBS ; パラ-tert-ブチルスチレン

\*3: DMAEA ; N-ジメチルアミノエチルアクリレート

\*4: HEMA ; ヒドロキシエチルメタクリレート

\*5: St ; スチレン

\*6: DMPMA ; N-ジメチルアミノプロピルメタク\*

※リルアミド

\*7: MMA ; メチルメタクリレート

\*8: HPA ; ヒドロキシプロピルアクリレート

\*9: AAm ; アクリルアミド

\*10: VP ; ビニルフェノール

\*11: EHA ; 2-エチルヘキシルアクリレート

【表2】

水溶性有機高分子化合物			重 金 属 化 合 物	
	種 類	含有量(g/l)	種 類	含有量(g/l)
	1 A-1	0. 2	アルサーフ400 <sup>*1</sup>	20
	2 A-2	0. 5	アルサーフ400	20
実	3 A-3	1	アルサーフ400	20
	4 A-4	0. 5	アルサーフ400	20
	5 A-5	0. 2	アルサーフ400	20
施	6 A-6	0. 2	アルサーフ400	20
	7 A-1	0. 2	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Z r F <sub>6</sub>	1
	8 A-1	0. 2	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> T a F <sub>6</sub>	1
例	9 A-1	0. 2	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> N b F <sub>6</sub>	1
	10 A-1	0. 2	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> M n F <sub>6</sub>	1
	11 A-1	0. 0 1	アルサーフ400	20
	12 A-1	10	アルサーフ400	20
	1 B-1	0. 2	アルサーフ400	20
比	2 A-1	0. 2	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> T i F <sub>6</sub>	1
較	3 A-1	0. 2	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Z n F <sub>6</sub>	1
例	4 -	-	アルサーフ400	20

註)\*1: アルサーフ400; リン酸ジルコニウム系処理剤、日本ペイント(株)製

【表3】

	評 価 結 果			
	耐沸水黒変性	すべり性(動摩擦係数)	上塗塗膜密着性	
1	○	○ 0.49	○	
2	○	○ 0.48	○	
実 3	○	○ 0.47	○	
4	○	○ 0.48	○	
5	○	○ 0.45	○	
施 6	○	○ 0.46	○	
7	○	○ 0.48	○	
8	○	○ 0.49	○	
例 9	○	○ 0.48	○	
10	○	○ 0.48	○	
11	○	○ 0.49	○	
12	○	○ 0.49	○	
1	×	×	0.90<	×
比 2	×	○	0.51	○
較 3	×	○	0.52	○
例 4	○	×	0.90<	×

これらの結果から、本発明の金属表面処理用組成物によれば、耐沸水黒変性、すべり性、上塗塗膜密着性のいずれの性能も従来のものに比べ向上していることが判明した。

【0073】

【発明の効果】以上のように、本発明に係る金属表面処理組成物によれば、重金属又はその塩からなる無機皮膜によって透水性が抑制されるので、耐食性が向上する。また、有機高分子化合物又はその塩中の窒素原子は、(重)金属に配位するので、上記無機皮膜は、有機高分子化合物又はその塩に含まれる窒素原子を介して相互に連結させる。従って、無機皮膜の凝集破壊を防止することができ、ほぼ均一な塗装下地用皮膜を金属表面に形成することができる。このため、塗装下地用皮膜と上塗塗膜との塗膜密着性が向上する。ここで、塗装下地用皮膜\*

\*とは、金属表面に形成された有機高分子化合物又はその塩によって連結された上記無機皮膜からなる皮膜をいう。更に、上記有機皮膜形成樹脂が塗装下地用皮膜表面にはほぼ均一に存在するので、摩擦抵抗を下げることができ、すべり性を向上させることができる。

【0074】従って、本発明に係る金属表面処理組成物によれば、従来に比べ著しく耐食性や塗膜密着性を改善することができ、更に摩擦抵抗性を付与することができる。また、本発明に係る金属表面処理組成物によれば、アルミニウム又はその合金を用いて食缶を製造する場合には、ジャミング防止することができ、コイルコーティングにおいては、潤滑性を付与することができる。

【0075】本発明に係る金属表面処理組成物は、食缶、自動車のボディー、鋼板のコイルコーティング、建材等の金属表面処理に用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 島倉 俊明  
東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本  
ペイント株式会社東京事業所内

(72)発明者 安原 清忠  
東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本  
ペイント株式会社東京事業所内